

STIC-ILL

NO

From: Citation@cas.org  
Sent: Wednesday, November 20, 2002 2:35 PM  
To: STIC-ILL@uspto.gov  
Subject: ChemPort's Citation sent by elvis.price@uspto.gov

421232

-----  
Please send me a paper copy of the citation below...

Elvis O. Price  
Art Unit: 1621  
Mail Box 7E12  
Phone: 605-1204  
App. No. 09/716,706

=====  
=== Citation ===  
=====

Document Title:  
Catalytic properties of palladium on magnesium carbonate in hydrogenation reactions

Author(s):  
Mambetkazieva, R. A.

Document Source:  
Katalitich. reaktsii v zhidk. faze. (1974), (Ch. 1), 118-20 From: Ref. Zh., Khim. 1975,  
Abstr. No. 4B1260

Copy - NO

LHL 11/25

NOTICE: This material may be protected  
by copyright law (Title 17, U.S. Code)

# IIБ

рировании  $>C=C<$  - связи винилкарбинола, в 6 и 2 раза выше активности Rh и Pt на  $TiO_2$  при насыщении  $-C=O-$  связи диметилэтилкарбинола.

Максимальная активность смешанных Rh-Pt/ $TiO_2$ -катализаторов при гидрировании карбинола наблюдается при содержании в активной фазе 50-70 ат.% Rh.

Активность всех Rh-Pt-катализаторов, нанесенных на  $Al_2O_3$ , в первой половине процесса гидрирования диметилэтилкарбинола близка. Наиболее активными при насыщении  $>C=C<$ -связи карбинола являются Rh и смешанные Rh-Pt-катализаторы, богатые Rh.

По активности в реакции гидрирования диметилэтилкарбинола смешанные Rh-Pt-катализаторы, нанесенные на различные носители, располагаются в ряд: Rh-Pt/ $TiO_2$  > Rh-Pt/ $Al_2O_3$  > Rh-Pt/ $TiO_2$ . Необходимо отметить, что носитель оказывает влияние не только на удельную активность, но и на положение максимума на кривой активность-состав.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАЛЛАДИЯ НА КАРБОНАТЕ МАГНИЯ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Р.А.Мамбеталиева

(Казахский государственный университет им. С.М.  
Кирова, г.Алма-Ата)

Влияние природы носителя на активность и селективность катализаторов, на механизм реакций гидрогенизации в жидкой фазе подробно исследуется в работах Д.В.Соколовского с сотрудниками и ряда других авторов. Добавление носителя увеличивает удельную поверхность катализатора, количество активных центров, а также вызывает изменение их характера и структуры поверхности. Кроме того, носитель может значительно изменять адсорбционные свойства катализатора по отношению к водороду и непредельному веществу.

BEST AVAILABLE COPY

При оптимальном соотношении металла и носителя максимальная активность катализатора, рассчитанная на единицу поверхности металла, зависит от вида и природы носителя.

В настоящей работе были изучены каталитические свойства палладия на углекислом магнии в реакциях гидрогенизации хлопкового масла, нитробензола, диметиламинкарбинола (ДМАК), фенилацетилена и стирола в 96%-ном этаноле в интервале 30-60°.

Адсорбционным методом Д.В. Соколовского и И.И. Стендер была приготовлена партия катализаторов, содержащих от 0,1 до 5,0 вес.% палладия. Поверхност. носителя-сорбента средней активности, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, составляла 275 м<sup>2</sup>/г.

Активность катализаторов измерялась по скорости поглощения водорода из газовой фазы. Селективность процесса гидрогенизации фенилацетилена, ДМАК и хлопкового масла определялась по данным хроматографического анализа с четким разделением пиков на хроматограммах для соответствующих промежуточных веществ.

Гидрирование проводилось в условиях, исключавших влияние внешней диффузии на скорость процесса. Найдено, что гидрогенизации двойных радикалов хлопкового масла, нитробензола, стирола и тройных связей фенилацетилена и ДМАК идет по нулевому порядку при большом смещении потенциала катализатора в анодную сторону (до 300 мВ и более). Такой сдвиг потенциала указывает на заполнение почти всей активной поверхности молекулами непредельных соединений и на малое участие в реакции поверхностного водорода. Установлено, что полученные катализаторы проявили высокую активность (от  $0,2 \cdot 10^2$  до  $11,6 \cdot 10^2$  мл/г ката. затора) и селективность действия (до 95-99%).

При увеличении содержания палладия, количества катализатора и температуры скорость гидрирования возрастала. Порядок реакций оставался практически нулевым, а ход кинетический.

и потенциометрических кривых гидрирования фенилацетилена и ДМЭК в общем сохранил свою форму. Это позволило предположить, что лимитирующая стадия и механизм гидрогенизации каждого из веществ при всех изученных условиях не изменялись. Полученный вывод является необходимым условием для проведения расчетов по Н.И.Кобозеву.

В буферном растворе были сняты кривые зарядки током катализаторов, содержащих 2,0 и 5,0 вес.% палладия. Отсутствие на этих кривых участка, характерного для снятия растворенного водорода, свидетельствовало, по-видимому, о том, что на поверхности катализатора фактически нет кристаллической фазы палладия. Данные о рентгеноаморфности исследуемых катализаторов подтвердили высказанное предположение. То обстоятельство, что активная фаза распределена очень тонким слоем на поверхности относительно "инертного" носителя, позволило изучить каталитически активную поверхность до некоторой степени изолированно от основной массы катализатора и, в частности, определить состав "активного ансамбля".

Из экспериментальных данных были найдены общая ( $A$ ) и удельная ( $a$ ) активности и построены их графические зависимости, а также величины  $\lg A/\alpha^n$  от степени заполнения монослоя (в нашем случае  $\alpha = 0,3 \cdot 10^{-2} - 6,1 \cdot 10^{-2}$ ). Оказалось, что для всех исследуемых веществ с ростом степени заполнения монослоя общая активность стремилась к пределу, а удельная активность проходила через максимум, величина и положение которого зависели от природы неопределенного соединения. Прямолинейная зависимость  $\lg A/\alpha^2$  от  $\alpha$  свидетельствует, что "активный ансамбль" содержит 2 атома палладия независимо от природы гидрируемой связи. Это согласуется с основным положением мультиплетной теории А.А.Балавдина и теории "активных ансамблей" Н.И.Кобозева о том, что активные центры для реакций гидрогенизации должны состоять из двух атомов.

ново  
на п  
амид  
мокс  
80%

$C_6H_5C$

на ги  
он пр  
валкт  
с  
стерео  
поверх  
которой  
одной